

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

Aktenzeichen:	100 59 291.0
Anmeldetag:	29. November 2000
Anmelder/Inhaber:	Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Düsseldorf/DE
Bezeichnung:	Tablettierung verdickender Systeme
IPC:	A 61 K 7/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. Juli 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

MAUSE

**Henkel KGaA**

Dr. Strohe-Kamp / PS

27.11.2000

## **Patentanmeldung**

**H 4791**

### **„Tablettierung verdickender Systeme“**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Formkörper, die bei ihrer Auflösung in Wasser viskose Zubereitungen ergeben, sowie ein Färbeverfahren für keratinische Fasern, bei dem derartige Formkörper eingesetzt werden.

Der menschliche Körper wird heute in vielfältiger Weise mit kosmetischen Zubereitungen behandelt. Derartige Zubereitungen sind in vielerlei Arten konfektioniert. Häufig werden Kosmetika in Form wäßriger Emulsionen oder Gele formuliert. Diese herkömmlichen Zubereitungsformen lassen aber häufig hinsichtlich der Lagerstabilität der Formulierungen, der Dosierbarkeit und der einfachen Handhabung noch Wünsche offen. Es wurde daher bereits gelegentlich vorgeschlagen, kosmetische Produkte in Form von wasserlöslichen Formkörpern zu konfektionieren. So wurden beispielsweise sogenannte Badetabletten auf Basis eines Sprudelsystems formuliert. Derartige Tabletten bilden unter der Einwirkung von Wasser Gase, die zu einem Zerfall der Tablette führen. Ferner wurde wie beispielsweise in der JP-B-46-004280 vorgeschlagen, kosmetische Tabletten mithilfe eines Zerfallshilfsmittel zu formulieren. Die resultierenden Zubereitungen sind aber häufig sehr inhomogen und enthalten Klümpchen. Dieses Problem tritt vermehrt in den Vordergrund wenn nach dem Auflösevorgang der Formkörper viskose Zubereitungen oder Gele erhalten werden sollen.

Es bestand daher die Aufgabe, die Formkörperzusammensetzung hinsichtlich ihrer Auflösungseigenschaften derart zu optimieren, daß möglichst homogene, viskose oder sogar gelförmige Anwendungszubereitungen erzielt werden können. Gleichzeitig soll gewährleistet sein, daß die Bestandteile des Formkörpers, die zu diesem Zwecke von

Nöten sind, die kosmetischen Eigenschaften der resultierenden Anwendungszubereitung nicht negativ beeinflussen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte Formkörper, die ein Zerfallshilfsmittel und ein Verdickungsmittel enthalten, die oben genannten Anforderungen in einem hohen Maße erfüllen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Formkörper, die übliche kosmetische Bestandteile sowie

(A) 5 bis 80 Gew.-% eines Zerfallshilfsmittels und

(B) 5 bis 40 Gew.-% eines Verdickungsmittels,  
enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Formkörper derart formuliert, daß sich bei ihrer Auflösung bei 20°C in der 10-fachen Masse Wasser, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, eine viskose Zubereitung bildet. Obwohl die kosmetischen Formkörper üblicherweise vor ihrer Anwendung in einem wäßrigen Medium aufgelöst werden, dienen die hier angegebenen exakten Angaben zur Ermittlung der Viskosität lediglich als eindeutige Testbedingungen und sollen den Gegenstand vorliegender Erfindung in keiner Weise einschränken.

Die aus den erfindungsgemäßen Formkörpern entstehenden Anwendungszubereitungen weisen bevorzugt eine derartige Viskosität auf, daß sie auf der Anwendungsoberfläche für eine Zeit verbleiben, die ausreicht, um die gewünschten Effekte zu erzielen. Unerwünscht ist hierbei insbesondere ein vorzeitiges Abfließen der Zubereitung von den Oberflächen. Diese Eigenschaft weisen erfindungsgemäß Formkörper auf, die unter den genannten Auflösebedingungen (20°C, 10-fache Masse Wasser) eine Zubereitung ergeben, die eine Viskosität von 500 bis 60 000mPas, aufweist. Besonders bevorzugt ist ein Viskositätsbereich von 2 000 bis 30 000mPas, ganz besonders bevorzugt ein Bereich von 4 000 bis 10 000mPas. Die Viskositäten werden erfindungsgemäß mit einem Brookfield-Viskosimeter, Typ RV-T, bei 20°C gemessen. Die verwendete Spindel und die jeweilige Rotationsgeschwindigkeit ergeben sich in Abhängigkeit der Viskosität der Zubereitung wie folgt: In einem Viskositätsbereich von 8 000 bis 15 000mPas wird die Spindel 5 mit einer

Rotationsgeschwindigkeit von 20 U/min verwendet. Bei Viskositäten, die unterhalb dieses Bereiches liegen, wird die Spindel 4 mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 20 U/min eingesetzt; bei Viskositäten, die oberhalb dieses Bereiches liegen, wird die Spindel 5 mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 4 U/min eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß Formkörper, die unter den genannten Auflösungsbedingungen strukturviskose Zubereitungen ergeben, die durch eine Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit gekennzeichnet sind. Ganz besonders bevorzugte Formkörper führen zu Zubereitungen, die gelförmig sind. Unter gelförmigen Zubereitungen werden erfindungsgemäß formstabile Massen bezeichnet, die unter Druck deformierbar sind, das heißt eine Fließgrenze aufweisen. Dieser Effekt ist insbesondere bei Zubereitungen zu beobachten, die eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aufweisen.

#### Zerfallshilfsmittel

Der erfindungsgemäße Formkörper enthält 5 bis 80 Gew.-% eines Zerfallshilfsmittels (A). Derartige Zerfallshilfsmittel werden in der Literatur häufig auch als Desintegrationshilfsmittel oder Formkörpersprengmittel beschrieben. Derartige Substanzen werden in die Formkörper eingearbeitet, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Formkörpersprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Formkörpern in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen (Quellung). Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge

durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht als einzige Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die erfindungsgemäßen Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise im Handel unter der Bezeichnung Arbocel® von der Firma Rettenmaier erhältlich. Ein bevorzugtes Desintegrationshilfsmittel ist beispielsweise Arbocel® TF-30-HG.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse

entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind. Geeignete mikrokristalline Cellulose ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Avicel® kommerziell erhältlich. Bevorzugt sind Avicel®-Typen mit einer mittleren Partikelgröße von weniger als 200µm, wie beispielsweise die Typen Avicel® PH101 (50µm), Avicel® PH102 (90µm), Avicel® PH103 (50µm), Avicel® PH105 (20µm), Avicel® PH112 (90µm), Avicel® PH113 (50µm), Avicel® PH200 (180µm), Avicel® PH301 (50µm), Avicel® PH302 (90µm). Avicel® PH102 ist erfindungsgemäß besonders geeignet.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten die Zerfallshilfsmittel insbesondere in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die Formkörper frei von Sprudelsystemen formuliert sind.

#### **Verdickungsmittel**

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten ferner 5 bis 40 Gew.-% eines Verdickungsmittels (B). Bezüglich dieser Verdickungsmittel bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Es können sowohl organische als auch rein anorganische Verdickungsmittel zum Einsatz kommen.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Verdickungsmittel um ein anionisches, synthetisches Polymer. Bevorzugte anionische Gruppen sind die Carboxylat- und die Sulfonatgruppe.

Beispiele für anionische Monomere, aus denen die polymeren anionischen Verdickungsmittel bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind Maleinsäureanhydrid sowie insbesondere 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

Bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol® im Handel erhältlich. Ebenfalls bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik® 11-80 im Handel erhältlich ist.

Innerhalb dieser ersten Ausführungsform kann es weiterhin bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Itaconsäuremono- und -diester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.

Bevorzugte anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylestern, wie sie unter der INCI-Deklaration Acrylates Copolymere vertrieben werden. Ein bevorzugtes Handelsprodukt ist beispielsweise Aculyn® 33 der Firma Rohm & Haas. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylestern und den Estern einer ethylenisch ungesättigten Säure und einem alkoxylierten Fettalkohol. Geeignete ethylenisch ungesättigte Säuren sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure; geeignete alkoxylierte Fettalkohole sind insbesondere Steareth-20 oder Ceteth-20. Derartige Copolymere werden von der Firma Rohm & Haas unter der Handelsbezeichnung Aculyn® 22 sowie von der Firma National Starch unter den Handelsbezeichnungen Structure® 2001 und Structure® 3001 vertrieben.

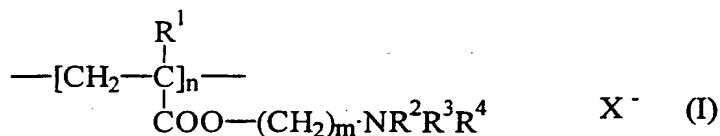
Bevorzugte anionische Copolymere sind weiterhin Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen,

wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxythan, Allylsucose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in den Handelsprodukten Sepigel® 305 und Simulgel® 600 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieser Compounds, die neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub>-Isoparaffin beziehungsweise Isohexadecan) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7 beziehungsweise Polysorbate-80) enthalten, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

Auch Polymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind bevorzugte Verdickungsmittel. Ein mit 1,9-Decadien vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze® QM im Handel erhältlich.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform handelt es sich bei dem Verdickungsmittel um einen kationisches synthetisches Polymer. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C<sub>1-4</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Homopolymere der allgemeinen Formel (I),



in der R<sup>1</sup> = -H oder -CH<sub>3</sub> ist, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X<sup>-</sup> ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte



kationische polymere Gelbildner. Im Rahmen dieser Polymeren sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- $R^1$  steht für eine Methylgruppe
- $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  stehen für Methylgruppen
- $m$  hat den Wert 2,

Als physiologisch verträgliches Gegenionen  $X^-$  kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Monnitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsagens.

Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwäßrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare® SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponente: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare® SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6) im Handel erhältlich.

Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure- $C_{1-4}$ -Alkylester und Methacrylsäure- $C_{1-4}$ -Alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homo-

polymeren oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid- Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomeren in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwäßrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform werden natürlich vorkommende Verdickungsmittel eingesetzt. Bevorzugte Verdickungsmittel dieser Ausführungsform sind beispielsweise nichtionischen Guargums. Erfindungsgemäß können sowohl modifizierte als auch unmodifizierte Guargums zum Einsatz kommen. Nichtmodifizierte Guargums werden beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Jaguar® C von der Firma Rhone Poulenc vertrieben. Erfindungsgemäß bevorzugte modifizierte Guargums enthalten C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppen. Bevorzugt sind die Gruppen Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl und Hydroxybutyl. Derart modifizierte Guargums sind im Stand der Technik bekannt und können beispielsweise durch Reaktion der Guargums mit Alkylenoxiden hergestellt werden. Der Grad der Hydroxyalkylierung, der der Anzahl der verbrauchten Alkylenoxidmoleküle im Verhältnis zur Zahl der freien Hydroxygruppen der Guargums entspricht, liegt bevorzugt zwischen 0,4 und 1,2. Derart modifizierte Guargums sind unter den Handelsbezeichnungen Jaguar® HP8, Jaguar® HP60, Jaguar® HP120, Jaguar® DC 293 und Jaguar® HP105 der Firma Rhone Poulenc im Handel erhältlich.

Weiterhin geeignete natürliche Verdickungsmittel sind ebenfalls bereits aus dem Stand der Technik bekannt. Es wird daher explizit auf das Werk von Robert L. Davidson mit dem Titel „Handbook of Water soluble gums and resins“, erschienen bei Mc Graw Hill Book Company (1980) verwiesen.

Gemäß dieser Ausführungsform bevorzugt sind weiterhin Biosaccharidgums mikrobiellen Ursprungs, wie die Skleroglucangums oder Xanthangums, Gums aus pflanzlichen Exsudaten, wie beispielsweise Gummi arabicum, Ghatti-Gummi, Karaya-Gummi, Tragant-Gummi, Carrageen-Gummi, Agar-Agar, Johannisbrotkernmehl, Pektine, Alginate, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Cellulosederivate, wie beispielsweise Methylcellulose, Carboxyalkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen.

Bevorzugte Hydroxyalkylcellulosen sind insbesondere die Hydroxyethylcellulosen, die unter den Bezeichnungen Cellosize® der Firma Amerchol und Natrosol® der Firma Hercules vertrieben werden. Geeignete Carboxyalkylcellulosen sind insbesondere die Carboxymethylcellulosen, wie sie unter den Bezeichnungen Blanose® von der Firma Aqualon, Aquasorb® und Ambergum® von der Firma Hercules und Cellgon® von der Firma Montello vertrieben werden.

Bevorzugt sind weiterhin Stärke und deren Derivate. Stärke ist ein Speicherstoff von Pflanzen, der vor allem in Knollen und Wurzeln, in Getreide-Samen und in Früchten vorkommt und aus einer Vielzahl von Pflanzen in hoher Ausbeute gewonnen werden kann. Das Polysaccharid, das in kaltem Wasser unlöslich ist und in siedendem Wasser eine kolloidale Lösung bildet, kann beispielsweise aus Kartoffeln, Maniok, Bataten, Maranta, Mais, Getreide, Reis, Hülsenfrüchte wie beispielsweise Erbsen und Bohnen, Bananen oder dem Mark bestimmter Palmensorten (beispielsweise der Sagopalme) gewonnen werden. Erfindungsgemäß einsetzbar sind natürliche, aus Pflanzen gewonnene Stärken und/oder chemisch oder physikalisch modifizierte Stärken. Eine Modifizierung läßt sich beispielsweise durch Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen an einer oder mehreren der Hydroxylgruppen der Stärke erreichen. Üblicherweise handelt es sich um Ester, Ether oder Amide der Stärke mit gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Resten. Besonders vorteilhaft ist eine mit einer 2-Hydroxypropylgruppe veretherte Maisstärke, wie sie beispielsweise von der Firma National Starch unter der Handelsbezeichnung Amaze® vertrieben wird.

Aber auch nichtionische, vollsynthetische Polymere, wie beispielsweise Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, sind als erfindungsgemäße Verdickungsmittel einsetzbar. Bevorzugte nichtionische, vollsynthetische Polymere werden beispielsweise von der Firma BASF unter dem Handelsnamen Luviskol® vertrieben. Derartige nichtionische Polymere ermöglichen, neben ihren hervorragenden verdickenden Eigenschaften, auch eine deutliche Verbesserung des sensorischen Gefühls der resultierenden Zubereitungen.

Als anorganische Verdickungsmittel haben sich Schichtsilikate als besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung erwiesen. Insbesondere Tone, wie beispielsweise

Bentonit, und synthetische Schichtsilikate, wie beispielsweise das von der Firma Süd Chemie unter der Handelsbezeichnung Optigel® vertriebene Magnesiumschichtsilikat, sind bevorzugt.

Die Verdickungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Formkörpern bevorzugt in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Formkörper mindestens ein anorganisches (B1) und mindestens ein organisches (B2) Verdickungsmittel.

Das erfindungsgemäß bevorzugte Mengenverhältnis zwischen dem anorganischen (B1) und dem organischen (B2) Verdickungsmittel beträgt 1:1 bis 1:10, ein Verhältnis von 1:2 bis 1:5 ist besonders bevorzugt.

#### **Füllstoff**

Ferner kann den erfindungsgemäßen Formkörpern ein Füllstoff (C) zugesetzt werden. Diejenigen Füllstoffe haben sich als erfindungsgemäß besonders geeignet erwiesen, die beim Auflösevorgang der Formkörper schnell zerfallen, sich homogen in der resultierenden Zubereitung verteilen und somit das sensorische Gefühl der Anwendungszubereitung nicht belasten.

Neben üblichen anorganischen, feinteiligen Pigmenten, wie beispielsweise Titandioxid, haben sich insbesondere wasserlösliche Füllstoffe als besonders geeignet erwiesen. Beispiele für derartige Füllstoffe sind die Disaccharide, wie beispielsweise Cellobiose, Maltose (Malzzucker), Lactose (Milchzucker), Saccharose (Rohrzucker), Gentobiose, Melibiose, Trehalose und Turanose. Lactose ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäß geeignete Füllstoffe sind weiterhin Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Ein Polyethylenglykol ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten die Füllstoffe bevorzugt in Mengen von 0 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 40 Gew.-%.

### Formkörpergeometrien

Die erfindungsgemäßen Formkörper können jedwede geometrische Form annehmen, wie beispielsweise konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt sind erfindungsgemäß bevorzugt. Diese zylinderförmige Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser größer 1. Weist der Basisformkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasteten“) Kanten bevorzugt.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform können die portionierten Preßlinge dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge oder einer Teilmenge dieser Dosiermenge der jeweiligen Anmeldung entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten in Zylinder- oder Quaderform kann zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die bevorzugte Raumform der erfindungsgemäßen Formkörper weist eine rechteckige Grundfläche auf, wobei die Höhe der Formkörper kleiner ist als die kleinere Rechteckseite der Grundfläche. Abgerundete Ecken sind bei dieser Angebotsform bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und derartig portioniert zum Einsatz kommen können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörpers kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform werden die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt, sondern bei der Tablettierung werden Formkörper erhalten, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die Komponenten nicht bereits während des Lösevorgangs miteinander reagieren.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform können die Formkörper aus mindestens drei Schichten bestehen; so kann im Falle einer Färbetablette beispielsweise eine erste Schicht (A) die Farbstoffzubereitung enthalten, eine zweite Schicht (B) eine inerte Trennschicht darstellen und eine dritte Schicht (C) die Oxidationsmittelzubereitung enthalten.

Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind. Eine bevorzugte Stapelfolge ist (A), (B), (C). Bei der stapelförmigen Anordnung kann die Stapelachse beliebig zur Tablettenachse angeordnet sein. Die Stapelachse kann also beispielsweise bei einer zylinderförmigen Tablette parallel oder senkrecht zur Höhe des Zylinders stehen.

Es kann aber auch gemäß einer weiteren Ausführungsform bevorzugt sein, wenn eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht wird, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt. Bevorzugt sind Formkörper, bei denen die Schicht (A) vollständig von der Schicht (B) und diese wiederum vollständig von der Schicht (C) umhüllt ist. Ebenso können Formkörper bevorzugt sein, bei denen die Schicht (C) vollständig von der Schicht (B) und diese wiederum vollständig von der Schicht (A) umhüllt ist. Es sind aber auch Formkörper bevorzugt, bei denen die Schichten (A) und (B) jeweils vollständig von einer gegebenenfalls inerten Schicht (C) umgeben sind und auch durch diese getrennt sind.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Zusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Formkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Die Formkörper der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugterweise eine Dichte von  $0,3\text{g/cm}^3$  bis  $2,0\text{g/cm}^3$ , insbesondere von  $0,5\text{g/cm}^3$  bis  $1,1\text{g/cm}^3$ .

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform bestehen die erfindungsgemäßen Formkörper aus einem, mit dem Begriff „Basisformkörper“ beschriebenen, an sich durch bekannte Tablettiervorgänge hergestellten Formkörper, der eine Mulde aufweist. Bevorzugterweise wird der Basisformkörper zuerst hergestellt und der weitere verpreßte Teil in einem weiteren Arbeitsschritt auf bzw. in diesen Basisformkörper auf- bzw. eingebracht. Das resultierende Produkt wird nachstehend mit dem Oberbegriff „Muldenformkörper“ oder „Muldentablette“ bezeichnet.

Der Basisformkörper kann erfindungsgemäß prinzipiell alle realisierbaren Raumformen annehmen. Besonders bevorzugt sind die bereits oben genannten Raumformen. Die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei erfindungsgemäß Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Basisformkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die Größe der Mulde im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, ob im zweiten verpreßten Teil eine geringere oder größere Menge an Aktivsubstanz enthalten sein soll, kann die Größe der Mulde variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Formkörper bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Basisformkörper zu Muldenfüllung im Bereich von 1:1 bis 100:1, vorzugsweise von 2:1 bis 80:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 50:1 und insbesondere von 4:1 bis 30:1 beträgt.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Basisformkörper bzw. die Muldenfüllung an der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmachen. Hier sind Formkörper bevorzugt, bei denen die Oberfläche der eingepreßten Muldenfüllung 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des befüllten Basisformkörpers ausmacht.



Hat beispielsweise der Gesamtformkörper Abmessungen von 20 x 20 x 40 mm und somit eine Gesamtoberfläche von 40 cm<sup>2</sup>, so sind Muldenfüllungen bevorzugt, die eine Oberfläche von 0,4 bis 10 cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,8 bis 8 cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von 1,2 bis 6 cm<sup>2</sup> und insbesondere von 1,6 bis 4 cm<sup>2</sup> aufweisen.

Die Muldenfüllung und der Basisformkörper sind vorzugsweise optisch unterscheidbar eingefärbt. Neben der optischen Differenzierung weisen Muldentabletten anwendungstechnische Vorteile einerseits durch unterschiedliche Löslichkeiten der verschiedenen Bereiche andererseits aber auch durch die getrennte Lagerung der Wirkstoffe in den verschiedenen Formkörperbereichen auf.

Formkörper, bei denen sich die eingepreßte Muldenfüllung langsamer löst als der Basisformkörper, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Durch Inkorporation bestimmter Bestandteile kann einerseits die Löslichkeit der Muldenfüllung gezielt variiert werden, andererseits kann die Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe aus der Muldenfüllung zu Vorteilen in dem jeweiligen Anwendungsgebiet führen. Inhaltsstoffe, die bevorzugt zumindest anteilig in der Muldenfüllung lokalisiert sind, sind beispielsweise die weiter unten beschriebenen konditionierenden Wirkstoffe, Ölkörper, Vitamine und Pflanzenwirkstoffe.

### Tablettierung

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf bekannte Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende

Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt, und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen.

Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinslagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinslage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Fann Instruments Company, Houston, Texas (USA), Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AT), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Das Verfahren zur Herstellung der Formkörper ist aber nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich das Verfahren auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird.

Die Verpressung der teilchenförmigen Zusammensetzung in die Mulde kann analog zur Herstellung der Basisformkörper auf Tablettenpressen erfolgen. Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der erst die Basisformkörper mit Mulde hergestellt, dann befüllt und anschließend erneut verpreßt werden. Dies kann durch Ausstoß der Basisformkörper aus einer ersten Tablettenpresse, Befüllen und Transport in eine zweite Tablettenpresse geschehen, in der die Endverpressung erfolgt. Alternativ kann die Endverpressung auch durch Druckrollen, die über die auf einem Transportband befindlichen Formkörper rollen, erfolgen. Es ist aber auch möglich, eine Rundläufertablettenpresse mit unterschiedlichen Stempelsätzen zu versehen, so das ein erster Stempelsatz Vertiefungen in die Formkörper einpreßt und der zweite Stempelsatz nach Befüllung durch Nachverpressung für eine plane Formkörperoberfläche sorgt.

### **Anwendungsgebiete**

Die erfindungsgemäßen Formkörper können verschiedensten kosmetischen Zwecken dienen, so können beispielsweise Färbemittel, Antischuppenmittel, Peeling-Mittel,

Rasierwässer, Stylingprodukte, Mundwasser, Haarpflegeprodukte, wie beispielsweise Haarkuren, seifenfreie Duschgele, Dauerwellmittel und Sonnenschutzmittel in Form der erfindungsgemäßen Formkörper konfektioniert sein.

### Färbetabletten

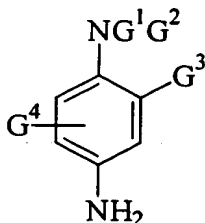
In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Formkörper mindestens einen Farbstoff und/oder ein Farbstoffvorprodukt.

Hinsichtlich der in den erfindungsgemäßen Formkörpern eingesetzten Farbstoffvorprodukten unterliegt die vorliegende Erfindung keinerlei Einschränkungen. Die erfindungsgemäßen Formkörper können als Farbstoffvorprodukte

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- und Kuppler-Typ, und
  - Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate,
- sowie Mischungen von Vertretern dieser Gruppen enthalten.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



(E1)

wobei

- G¹ steht für ein Wasserstoffatom, ein C₁- bis C₄-Alkylradikal, ein C₁- bis C₄-Monohydroxyalkylradikal, ein C₂- bis C₄-Polyhydroxyalkylradikal, ein (C₁- bis C₄)-

Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylradikal, ein 4'-Aminophenylradikal oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, das mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;

- G<sup>2</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylradikal, ein (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylradikal oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, das mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;

- G<sup>3</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom, Jod- oder Fluoratom, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkoxyradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Mesylaminoalkoxyradikal oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbamoylaminoalkoxyradikal;

- G<sup>4</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal oder

- wenn G<sup>3</sup> und G<sup>4</sup> in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende  $\alpha,\omega$ -Alkylendioxygruppe, wie beispielsweise einen Ethylendioxygruppe bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikale sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylradikale. Erfindungsgemäß bevorzugte C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxyradikale sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (II) sind insbesondere die Aminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monoalkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Dialkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trialkylammoniumgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

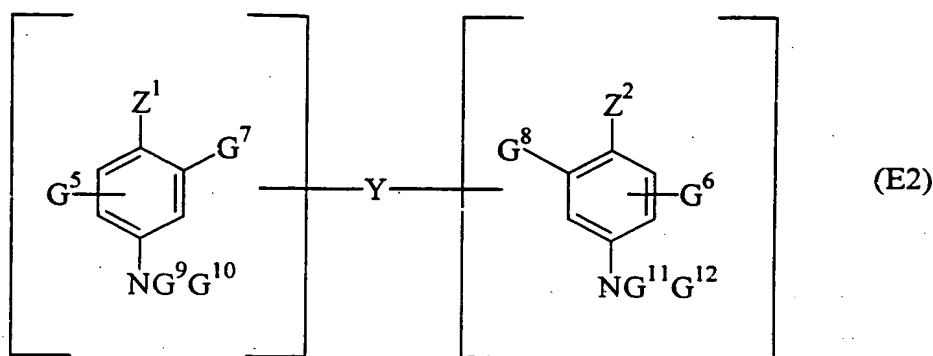
Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-N,N-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-Fluor-p-phenylendiamin, 2-Isopropyl-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylendiamin, N,N-(Ethyl, $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ , $\gamma$ -Dihydroxypropyl)-p-phenylendiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyloxy)-p-phenylendiamin, 2-( $\beta$ -Acetylaminoethyloxy)-p-phenylendiamin, N-( $\beta$ -Methoxyethyl)-p-phenylendiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin und N,N-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin.

Es kann erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:





wobei:

- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für ein Hydroxyl- oder  $\text{NH}_2$ -Radikal, das gegebenenfalls durch ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, durch ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylradikal und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder das gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch ein oder mehrere Hydroxyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxyradikale substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- $G^5$  und  $G^6$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Aminoalkylradikal oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y,
- $G^7$ ,  $G^8$ ,  $G^9$ ,  $G^{10}$ ,  $G^{11}$  und  $G^{12}$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylradikal,

mit den Maßgaben, daß

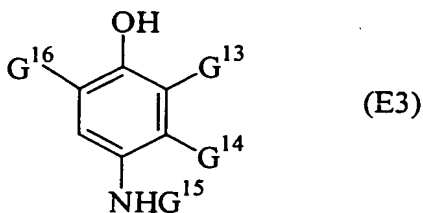
- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-bis-(4-Aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(4-Methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-bis-(Ethyl)-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-bis-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei:

-  $G^{13}$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, ein Hydroxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylaminoradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkoxyradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-aminoalkylradikal oder ein (Di- $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylamino)-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylradikal, und

-  $G^{14}$  steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein ( $C_1$ - bis

C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylradikal oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Cyanoalkylradikal,

- G<sup>15</sup> steht für Wasserstoff, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylradikal, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylradikal, ein C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylradikal, ein Phenylradikal oder ein Benzylradikal, und

- G<sup>16</sup> steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorophenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol und 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

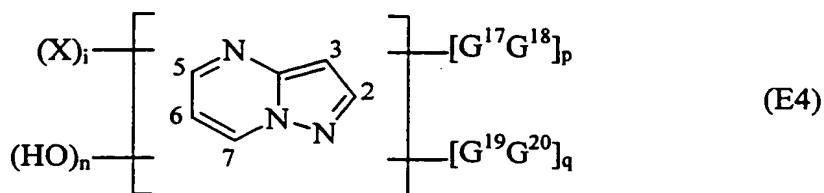
Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4-

Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-( $\beta$ -Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomerisches Gleichgewicht besteht:



wobei:

- $G^{17}$ ,  $G^{18}$ ,  $G^{19}$  und  $G^{20}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein Aryl-Radikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal ein  $(C_1$ - bis  $C_4)$ -Alkoxy- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, das gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder Sulfonyl-Radikal geschützt sein kann, ein  $(C_1$ - bis  $C_4)$ -Alkylamino- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkylradikal, ein Di- $[(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkyl]- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -aminoalkylradikal, wobei die Dialkyl-Radikale gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder ein Di- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -[Hydroxyalkyl]- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -aminoalkylradikal,
  - die X-Radikale stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylradikal, ein Aryl-Radikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylradikal, ein  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Aminoalkylradikal, ein  $(C_1$ - bis  $C_4)$ -Alkylamino- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkylradikal, ein Di- $[(C_1$ - bis  $C_4)$ -alkyl]- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -aminoalkylradikal, wobei die Dialkyl-Radikale gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkyl- oder ein Di- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -hydroxyalkyl)-aminoalkylradikal, ein Aminoradikal, ein  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl- oder Di- $(C_1$ - bis  $C_4)$ -hydroxyalkyl)-aminoradikal, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,
  - i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
  - p hat den Wert 0 oder 1,
  - q hat den Wert 0 oder 1 und
  - n hat den Wert 0 oder 1,
- mit der Maßgabe, daß
- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
  - wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen  $NG^{17}G^{18}$  und  $NG^{19}G^{20}$  belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
  - wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen  $NG^{17}G^{18}$  (oder  $NG^{19}G^{20}$ ) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-(1,5-a)-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5, N7, N7-Tetramethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomerisches Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind:

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,

- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

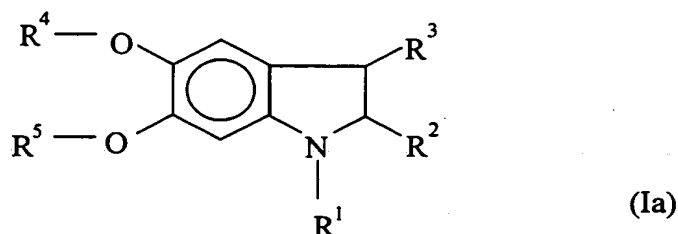


Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (Ia),



in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxy-alkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der

$R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und

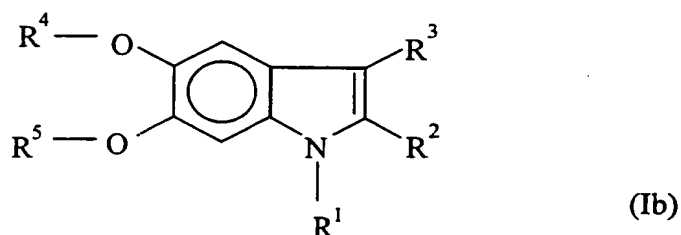
$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (Ib),



in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine  $-COOH$ -Gruppe, wobei die  $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der

$R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und

$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

Insbesondere bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Alkalisierungsmittel eine Aminosäure und/oder ein Oligopeptid einzusetzen.

Neben den Farbstoffvorprodukten können die erfindungsgemäßen Formkörper zur weiteren Nuancierung direktziehende Farbstoffe enthalten. Diese sind üblicherweise ausgewählt aus Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 13, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Basic Violet 2, Basic Violet 14, Acid Violet 43, Disperse Black 9, Acid Black 52, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-

2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzer Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

### Weitere Komponenten

Neben den genannten Inhaltsstoffen können die erfindungsgemäßen Formkörper weiterhin alle für kosmetische Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Formkörper mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,

- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

- $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel  $R^1O-(Z)_X$ . Diese Verbindungen sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Plantacare® von Henkel erhältlich und sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest  $R^1$  enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^1$  enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen  $R^1$

- im wesentlichen aus  $C_8$ - und  $C_{10}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus  $C_{12}$ - und  $C_{14}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus  $C_8$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus  $C_{12}$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose

und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen. Ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Alkylglucosid ist das Handelsprodukt Plantacare® 1200G.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $\text{-COO}^{(-)}$ - oder  $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ -Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Amino-

gruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Erfindungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex<sup>®</sup>, Dehyquart<sup>®</sup> und Armocare<sup>®</sup> vertrieben. Die Produkte Armocare<sup>®</sup> VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart<sup>®</sup> F-75 und Dehyquart<sup>®</sup> AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfin-



dungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren

verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formkörper bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten. Hinsichtlich der kationische Tenside sei auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Acrylsäure sowie Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)), Merquat® 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) und Merquat® 280 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylsäure-Copolymer im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat® 734 und Gafquat® 755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol  
sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und

- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen, ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kepheline.

Weiterhin können die erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen bevorzugt mindestens eine Ölkomponente enthalten. Es kann dabei zur Herstellung stabiler Formkörper erforderlich sein, die Ölkomponenten beispielsweise als Vorgranulat oder innerhalb einer festen Matrix einzusetzen.

Erfindungsgemäß geeignete Ölkomponenten sind prinzipiell alle wasserunlöslichen Öle und Fettstoffe sowie deren Mischungen mit festen Paraffinen und Wachsen. Als wasserunlöslich werden erfindungsgemäß solche Stoffe definiert, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C kleiner als 0,1 Gew.-% beträgt.

Eine bevorzugte Gruppe von Ölkomponenten sind pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls.

Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.

Eine weitere, besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß als Ölkomponente einsetzbarer Verbindungen sind flüssige Paraffinöle und synthetische Kohlenwasserstoffe sowie Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.

Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbare Ölkomponenten sind Fettsäure- und Fettalkoholester. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinyllalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß

besonders bevorzugt sind Isopropylmyristat, Isononansäure-C16-18-alkylester (Cetiol® SN), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat.

Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykoldioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglykoldi-caprylat erfindungsgemäß verwendbare Ölkomponenten dar, ebenso komplexe Ester wie z. B. das Diacetyl-glycerinmonostearat.

Schließlich können auch Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen als erfindungsgemäß wirkende Ölkomponenten eingesetzt werden. Die Fettalkohole können gesättigt oder ungesättigt und linear oder verzweigt sein. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen.

Die Ölkomponenten werden bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 2 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Formkörpern eingesetzt.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Soja-protein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit,

- Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Cholesterin,
  - Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
  - Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
  - Fettsäurealkanamide,
  - Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
  - Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
  - Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
  - Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
  - Pigmente,
  - Stabilisierungsmittel für das Oxidationsmittel,
  - Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie der eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

### **Verpackung**

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können – wie oben beschrieben – ganz oder teilweise mit einer Beschichtung versehen werden. Verfahren, in denen eine Nachbehandlung im Aufbringen einer Coatingschicht auf die Formkörperfläche(n), in der/denen sich die befüllte(n) Mulde(n) befinden, oder im Aufbringen einer Coatingschicht auf den gesamten Formkörper besteht, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat, da diese Verpackungssysteme einerseits die Lagerstabilität der Inhaltsstoffe erhöhen, andererseits gegebenenfalls aber auch die Langzeithaftung der Muldenfüllung deutlich verbessern. Der Begriff „Verpackungssystem“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung

immer die Primärverpackung der Formkörper, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Verpackungssysteme, die nur eine geringe Feuchtigkeitsdurchlässigkeit aufweisen. Auf diese Weise läßt sich das Färbevermögen der erfindungsgemäßen Formkörper über einen längeren Zeitraum erhalten, auch wenn beispielsweise hygroskopische Komponenten in den Formkörpern eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Verpackungssysteme, die eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von  $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  bis weniger als  $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  aufweist, wenn das Verpackungssystem bei  $23^\circ\text{C}$  und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $85 \pm 2\%$  rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T („Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form“) und im TAPPI Standard T464 m-45 („Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature an Humidity“) beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} [\text{g/m}^2 / 24\text{h}]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in  $\text{cm}^2$ , x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.



Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als „relative Luftfeuchtigkeit“ bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m<sup>3</sup> angegeben. So ist beispielsweise 1 m<sup>3</sup> Luft von 17° mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12 g/m<sup>3</sup> Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit =  $(12/14,4) \cdot 100 = 83\%$ . Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d.h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf +/- 2% r.L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die Kombinationen aus Formkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Das Verpackungssystem umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere Formkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Färbemittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen

auch drei, vier, fünf oder noch mehr Formkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig sowie ökologisch verträglich ist.

In einer ersten erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie. Dabei können die Formkörper unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Formkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Diese Verpackungssysteme können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnäht oder als Beutel mit Mittelnäht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in *Hans Domininghaus „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, Seite 193, angegeben. Die dort*

gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Formkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt.

An die optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Es hat sich beispielsweise als praktikabel erwiesen, als Verpackungssystem ein wiederverschließbares Röhrchen aus Glas, Kunststoff oder auch Metall zu verwenden. Auf diese Weise ist es möglich, die Dosierbarkeit der Haarfärbeprodukte zu optimieren, so daß der Verbraucher beispielsweise angeleitet werden kann, pro definierter Haarlängeneinheit jeweils einen Formkörper zu verwenden. Auch Verpackungssysteme, die eine Microperforation aufweisen, lassen sich erfindungsgemäß mit Vorzug realisieren.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, bei dem ein oder mehrere Formkörper gemäß der vorliegenden Erfindung, enthaltend mindestens einen Farbstoff und/oder ein Farbstoffvorprodukt, in der 10- bis 50-fachen Menge Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formkörper, aufgelöst werden, die resultierende viskose Zubereitung auf die Fasern aufgetragen und nach einer Einwirkzeit wieder abgespült wird.

Obwohl es prinzipiell bevorzugt ist, alle für die Haarfärbung benötigten Wirkstoffe bis auf das Lösemittel in die Formkörper einzuarbeiten, kann es erfindungsgemäß dennoch bevorzugt sein, der durch Lösung der Tablette in Wasser erhaltenen Zubereitung weitere Wirkstoffe zuzusetzen. Beispielsweise kann der Verbraucher angeleitet werden, zur weiteren Nuancierung eine spezielle Färbekomponente oder zur weiteren Aufhellung eine weitere Oxidationskomponente zuzusetzen. Es kann auch erfindungsgemäß bevorzugt sein,

dieser Zubereitung unmittelbar vor der Anwendung weitere in dem Formkörper nicht stabil konfektionierbare Wirkstoffe, wie beispielsweise spezielle Enzymzubereitungen oder flüssige Pflegekomponenten, zuzusetzen.

Dabei können die Anwendungstemperaturen in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Die Einwirkungszeit beträgt üblicherweise ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten. Sofern kein ein stark tensidhaltiger Träger verwendet wurde, kann es bevorzugt sein, die derart behandelten Haare anschließend mit einem Shampoo zu reinigen.

**Beispiele****Beispiel 1: Styling-Tablette**

Es wurde eine Tablette der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Avicel <sup>®</sup> pH 102 <sup>1</sup>	0,7g
Optigel <sup>®</sup> SH <sup>2</sup>	0,09g
Jaguar <sup>®</sup> HP 120 <sup>3</sup>	0,14g
Amaze <sup>®</sup> <sup>4</sup>	0,08g
Luviskol <sup>®</sup> K30 <sup>5</sup>	0,05g
D(+)-Lactose	ad 2g

<sup>1</sup> mikrokristalline Cellulose (FMC Corporation)

<sup>2</sup> synthetisches Magnesiumschichtsilikat (Süd Chemie)

<sup>3</sup> Hydroxypropylguar (INCI-Bezeichnung: Hydroxypropyl Guar) (Rhodia)

<sup>4</sup> modifizierte Stärke (INCI-Bezeichnung: Corn Starch modified) (National Starch)

<sup>5</sup> Polyvinylpyrrolidon (INCI-Bezeichnung: PVP) (BASF)

2g dieser Zubereitung wurden in einen Preßzylinder einer Tablettiermaschine der Firma Fann Instrument Company eingeführt und mit einem Stempel leicht angedrückt. Abschließend wurde die Tablette mit einem Preßdruck von 13,3KN für 30sec gepreßt, bevor sie aus der Presse entnommen wurde. Dies entspricht bei einem Durchmesser der Tablette von 2,9cm einem Druck von 2013N/cm<sup>2</sup> Tablettenoberfläche. Die Tablette wies eine Dichte von 0,86g/cm<sup>3</sup> auf. Nach Auflösung in 20ml Wasser stellte sich nach 2min eine Viskosität von 5850mPas (gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter, Spindel 4, Rotationsgeschwindigkeit 20 U/min, 20°C)

**Beispiel 2: Haarfärbetablette**

Es wurde der folgende Haarfarbformkörper hergestellt:

**Phase 1**

3-Methyl-4-aminophenol	0,03g
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,03g

Avicel® pH 102	0,60g
Arginin	0,20g
Aminoniumsulfat	0,02g
Optigel® SH	0,30g
Jaguar® HP 120	0,30g
Amaze®	0,10g
Luviskol® K30	0,10g
Texapon® K 1296 PLV <sup>6</sup>	0,04g
D(+)-Lactose	ad 2g

<sup>6</sup> Laurylsulfat, Natriumsalz (Pulver; INCI-Bezeichnung: Sodium Lauryl Sulfate) (HENKEL)

#### Phase 2

Lutrol® E 6000 <sup>7</sup>	0,2g
D(+)-Lactose	0,3g

<sup>7</sup> Polyethylenglykol (INCI-Bezeichnung: PEG-150) (BASF)

#### Phase 3

Carbamid-Perhydrat <sup>8</sup>	2g
---------------------------------	----

<sup>8</sup> Harnstoff-Wasserstoffperoxid (INCI-Bezeichnung: Urea Peroxide) (Peroxid Chemie)

2g der Zubereitung der Phase 1 wurden in einen Preßzylinder einer Tablettiermaschine der Firma Fann Instrument Company eingeführt und mit einem Stempel leicht angedrückt. Danach wurden 0,5g der Phase 2 über die Phase 1 geschichtet und ebenfalls mit einem Stempel leicht angedrückt. Anschließend wurden 2,0g der Phase 3 über den Preßling geschichtet und ebenfalls leicht angedrückt.

Abschließend wurde die gesamte Tablette mit einem Preßdruck von 13,3kN für 30sec gepreßt, bevor sie aus der Presse entnommen wurde. Dies entspricht bei einem Durchmesser der Tablette von 2,9cm einem Druck von 2013N/cm<sup>2</sup> Tablettenoberfläche.

**Ausfärbung:**

Die derart hergestellte Tablette wurde unter Rühren (mit einem Glasstab) bei Raumtemperatur in 20ml Wasser innerhalb von 2 Minuten unter Bildung eines Färbegels gelöst. Ohne Rühren wurden 4 Minuten bis zur vollständigen Lösung der Tablette benötigt. Die resultierende wäßrige Zubereitung wies eine Viskosität von 3500mPas (Brookfield, Spindel Nr. 4, 20°C, Rotationsgeschwindigkeit 20U/min) auf.

Das so erhaltene Gel wurde auf 5cm lange Strähnen standardisierten, zu 80% ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaares (Kerling) aufgetragen. Nach 30min Einwirkzeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die Fasern wiesen eine mittelblonde Färbung auf.

**Beispiel 3: Haarfarbe-Tablette**Phase 1

4-Chlor-Resorcin	0,02g
Oxyrot	0,03g
m-Aminophenol	0,01g
Avicel® pH 102	0,60g
Arginin	0,20g
Ammoniumsulfat	0,02g
Optigel® SH	0,30g
Jaguar® HP 120	0,30g
Amaze®	0,10g
Luviskol® K30	0,10g
Texapon® K 1296 PLV	0,04g
D+Lactose	ad 2g

Phase 2

D-(+)-Lactose	0.5g
---------------	------

Phase 3

Carbamid-Perhydrat	1,9g
Optigel® SH	0,10g

**Beispiel 4: Antischuppentablette**

Es wurde die folgende Antischuppentablette hergestellt:

Octopirox® <sup>9</sup>	0,01g
Avicel® pH102	0,60g
Jaguar® HP120	0,14g
Optigel® SH	0,01g
Luviskoi® K30	0,06g
Amaze®	0,40g
D+Lactose	ad 2g

<sup>9</sup> Hydroxy-4-methyl-6(2,4,4-trimethylpentyl)-2-pyridon-Monoethanolamin-Salz,  
(INCI-Bezeichnung: Piroctone Olamine) (Clariant)

2g der Zubereitung wurden in einen Preßzylinder einer Tablettiermaschine der Firma Fann Instrument Company eingeführt und mit einem Stempel leicht angedrückt. Anschließend wurde die Tablette mit einem Preßdruck von 13,3KN für 30sec gepreßt, bevor sie aus der Presse entnommen wurde. Dies entspricht bei einem Durchmesser der Tablette von 2,9cm einem Druck von 2013N/cm<sup>2</sup> Tablettenoberfläche.

Die so erhaltene Tablette wurde in 20ml Wasser aufgelöst und die resultierende Zubereitung wies eine Viskosität von 5350mPas (gemessen im Brookfield-Viskosimeter mit Spindel 4 bei 20°C und 20 U/min) auf.

Die Tablette wird auf der Hand in etwas Wasser aufgelöst. Das entstehende Gel wird in die Haare eingearbeitet.



**Beispiel 5: Antischuppen-Tablette**

Octopirox®	0,02g
Avicel® pH 102	0,30g
Arbocel® FT 600-30H <sup>10</sup>	0,30g
Keltrol® F <sup>11</sup>	0,06g
Kelcogel® LT 100 <sup>12</sup>	0,14g
Optigel® SH	0,10g
Luviskol® K30	0,06g
D+Lactose	ad 2g

<sup>10</sup> Cellulose (Rettenmaier)

<sup>11</sup> Polysaccharid (INCI-Bezeichnung: Xanthan Gum) (Kelco)

<sup>12</sup> Heteropolysaccharid (INCI-Bezeichnung: Gellan Gum) (Kelco)

**Beispiel 7: Pflege-Tablette**

Avicel® pH 102	0,30g
Arbocel® FT 600-30H	0,30g
Monomuls® 90-L12 <sup>13</sup>	0,02g
Gluadin® AGP <sup>14</sup>	0,01g
Jaguar® HP 120	0,14g
Kelcogel® LT 100	0,14g
Optigel® SH	0,10g
Luviskol® K30	0,06g
D+Lactose	ad 2g

<sup>13</sup> Laurinsäuremonoglycerid (INCI-Bezeichnung: Glyceryl Laurate) (Cognis)

<sup>14</sup> Weizenprotein-Hydrolysat (INCI-Bezeichnung: Hydrolyzed Wheat Protein)  
(Cognis)

**Beispiel 8: Shampoo-Tablette**

Avicel® pH 102	0,60g
Monomuls® 90-L12	0,01g
Texapon® K 1296 PLV	0,20g
Tego-Betain® CK D <sup>15</sup>	0,04g
Gluadin® AGP	0,01g
Jaguar® HP 120	0,14g
Kelcogel® LT 100	0,14g
Optigel® SH	0,10g
Luviskol® K30	0,02g
D+Lactose	ad 2g

<sup>15</sup> N,N-Dimethyl-N(lauroylamidopropyl)ammoniumacetobetain (INCI Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine, ca. 82% Aktivsubstanz) (Goldschmidt)

**Patentansprüche**

1. Formkörper, enthaltend übliche kosmetische Bestandteile sowie  
(A) 5 bis 80 Gew.-% eines Zerfallshilfsmittels und  
(B) 5 bis 40 Gew.-% eines Verdickungsmittels.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich nach Auflösung der Formkörper bei 20°C in der 10-fachen Masse Wasser, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers, eine viskose Zubereitung bildet.
3. Formkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die resultierende Zubereitung eine Viskosität von 500 bis 60 000 mPas aufweist.
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die resultierende Zubereitung strukturviskos ist.
5. Formkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die resultierende Zubereitung gelförmig ist.
6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdickungsmittel (B) eine Mischung aus mindestens einer anorganischen Komponente (B1) und mindestens einer organischen Komponente (B2) eingesetzt wird.
7. Formkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß er die anorganischen Komponente (B1) und die organischen Komponente (B2) in einem Mengenverhältnis von 1:1 bis 1:10 und insbesondere 1:2 bis 1:5 enthält.
8. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er weiterhin mindestens einen Füllstoff (C) enthält.
9. Formkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff (C) wasserlöslich ist.
10. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er 10 bis 40, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% der Komponente (A) enthält.

11. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er 10 bis 35, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% der Komponente (B) enthält.
12. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß er 0 bis 70 und insbesondere 10 bis 40 Gew.-% der Komponente (C) enthält.
13. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) einer mittleren Partikelgröße von weniger als 200µm aufweist.
14. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß er frei von Sprudelsystemen ist.
15. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens einen Farbstoff und/oder ein Farbstoffvorprodukt enthält.
16. Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Formkörper nach Anspruch 15 in der 10- bis 50-fachen Masse Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formkörper, aufgelöst wird, die resultierende viskose Zubereitung auf die Fasern aufgetragen und nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird.

### **Zusammenfassung**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger

(A) 5 bis 80 Gew.-% eines Zerfallshilfsmittels und

(B) 5 bis 40 Gew.-% eines Verdickungsmittels

enthalten. Die erfindungsgemäßen Formkörper zeichnen sich durch gute Auflösungseigenschaften ohne negativen Einfluß auf die Anwendungszubereitungen aus.